

文章编号: 1007-2780(2012)05-0583-07

液晶微胶囊制备宽波反射凝胶

李克轩¹, 王慧慧¹, 张立培¹, 何万里^{1*}, 曹 晖¹, 杨 槐^{1,2}, 沈卓身¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: likexuan1980@gmail.com;

2. 北京大学 工学院, 北京 100871)

摘 要: 手征向列相(N*)液晶能够选择性反射入射光,但其反射波宽一般小于 150 nm。利用负介电各向异性的向列相液晶 SLC10V513-200 与手性化合物 R1011、CB15 配制出 5 种 N* 液晶,其反射波长能够覆盖整个可见光波段。使用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)界面聚合法制备出平均粒径为 8.0 μm 的 5 种 N* 液晶聚脲微胶囊之后,将相同质量的 5 种微胶囊混入 OP-10 与 IPDI 中制备出微胶囊的凝胶。对 80.0 μm 厚微胶囊凝胶薄膜施加交流电场,使微胶囊中的液晶处于平面织构状态,紫外固化微胶囊中的液晶性单体,固定微胶囊中 N* 液晶的平面织构,从而制备出可以反射可见光波段的微胶囊凝胶薄膜。

关 键 词: 液晶;微胶囊;宽波反射;负介电各向异性

中图分类号: O753+.2 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20122705.0583

Broadband Reflection Gels Prepared from Microcapsules Containing Chiral Nematic Liquid Crystal with Negative Dielectric Anisotropy

LI Ke-xuan¹, WANG Hui-hui¹, ZHANG Li-pei¹,

HE Wan-li^{1*}, CAO Hui¹, YANG Huai², SHEN Zhuo-shen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, E-mail: likexuan1980@gmail.com;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Chiral nematic (N*) liquid crystal can reflect incident light selectively, and the reflective bandwidth is less than 150 nm commonly. Five N* liquid crystals were prepared from a nematic liquid crystal with negative dielectric anisotropy SLC10V513-200 and chiral compounds R1011, CB15. Their reflective spectra could cover with the entire visible spectrum. Polyurea microcapsules containing above N* liquid crystals were prepared by interfacial polymerization of isophorone diisocyanate (IPDI). By mixing same weight of five kinds of microcapsules together in surfactant OP-10 and IPDI, a gel was obtained. Applying an alternating electric field to an 80.0 μm gel film, the liquid crystal molecules in microcapsules would align parallel with the substrates. Curing monomer in the microcapsules with UV light and planar texture can be fixed, so the gel film which could reflect entire visible light wavelength range was prepared.

Key words: liquid crystal; microcapsule; broadband reflection; negative dielectric anisotropy

收稿日期: 2012-05-11 修订日期: 2012-06-25

基金项目: 中国博士后基金(No. 20100470205); 国家自然科学基金青年科学基金(No. 61007016); 国家自然科学基金杰出青年基金(No. 51025313); 北京科技大学中央高校科研基本业务费(FRF-TP-12-035A)

作者简介: 李克轩(1980-), 男, 辽宁大连人, 博士研究生, 从事宽波反射液晶材料的研究。

* 通讯联系人, E-mail: hewanli@matter.ustb.edu.cn

1 引 言

胆甾相液晶(Ch-LC)具有独特的光学性质:圆二色性、选择性反射与强烈的旋光性^[1]。圆二色性是指 Ch-LC 会将其反射波长范围内的非偏振入射光平均分成左旋圆偏振光和右旋圆偏振光两部分。选择性反射是指 Ch-LC 会反射与之相同旋向的一定波长的圆偏振光,而让相反旋向的圆偏振光透过,超过其反射波宽范围的入射光则完全透过,其反射规律符合 Bragg 定律: $\lambda=np$, λ 为反射波长, n 为 Ch-LC 的平均折射率, p 为 Ch-LC 的螺距。Ch-LC 常常被手征向列相液晶(N*-LC)所代替,二者性质相似,向列相液晶中掺杂手性化合物就可获得 N*-LC。由于 Ch-LC 与 N*-LC 的双折射率 Δn 一般小于 0.3,因此其反射波宽一般不大于 150 nm,这远小于可见光谱范围 400~700 nm,限制了 N* 液晶的应用。

为了实现 N* 液晶的潜在应用,人们提出了许多种方法来拓宽 N* 液晶的反射波宽。Broer^[2] 等在非手性单官能团液晶性单体/手性双官能团液晶性单体复合体系中添加了紫外吸收剂,紫外聚合时靠近光源一侧消耗了更多的手性双官能团液晶性单体,远离光源一侧的手性双官能团液晶性单体的扩散速度,从而制备出可以反射覆盖可见光范围的宽波反射液晶薄膜。Mitov^[3-4] 等人将具有不同螺距的聚硅氧烷液晶高分子薄膜叠加在一起,通过热处理使液晶分子发生热扩散获得可反射整个可见光区域的单层 N* 相液晶高分子薄膜。Hikmet^[5] 等人研究了掺入激发态淬灭剂的双官能团液晶性单体/单官能团液晶性单体/小分子液晶复合体系,此体系经紫外辐照聚合后获得具有螺距非均分布的、能够反射可见光范围的高分子稳定 N* 相液晶薄膜。

Ch-LC 具有许多潜在应用。它既可被应用于液晶显示器的光增亮膜^[6-8]、建筑节能贴膜、红外屏蔽膜、无光损失圆偏振片等光学膜片,又可用于反射式液晶显示^[9-10]、非线性光学材料等领域^[11-12]。因此,研制宽波反射液晶薄膜对节能环保、新的光学器件、军事上的红外遮蔽等都有重要的意义^[13-15]。

由于微胶囊可以实现保护芯材的功能^[16-17],

因此将液晶微胶囊化是制备液晶器件的一种方法。Bakan^[18] 等人用复凝聚法制备温敏 N* 液晶微胶囊用来探测人体肿瘤。Heo^[19] 等人用约束扩散聚合法制备 N* 液晶微胶囊用来存储图像或信息记录,通过加热与猝冷改变与保持 N* 液晶的状态。Naoki^[20] 等人使用异氰酸酯界面聚合法制备了液晶微胶囊,期望用于柔性液晶显示器件,并且由于异氰酸酯上带有烷基支链,因此微胶囊外壳的内壁也带有烷基支链,这能够使液晶分子保持一定方向的取向。

本文进行了液晶微胶囊制备宽波反射薄膜的研究。首先使用负介电各向异性的向列相液晶配置出 5 种 N* 液晶,每种 N* 液晶能够反射可见光区中的一段光波,5 种 N* 液晶的反射波长叠加后可以覆盖整个可见光区。由于微胶囊可以有效的保护内部的 N* 液晶,因此将等质量的 5 种微胶囊与 OP-10 和异氰酸酯混合后可制成微胶囊的凝胶。对微胶囊的凝胶薄层施加交流电场,使微胶囊中的负介电各向异性液晶进行平行取向。紫外固化体系中的液晶性单体,可固定液晶分子的平面取向,从而制备了宽波反射凝胶。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

试剂:液晶 SLC10V513-200(负介电各向异性,石家庄永生华清液晶材料有限公司),聚乙烯醇(PVA1788,山西三维公司),二月桂酸二丁基锡(DBTDL,北京化学试剂公司),表面活性剂 OP-10(北京化学试剂公司),手性掺杂剂 ZLI-4572 和 CB15(Merk),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,北京化学试剂公司),光引发剂 Irg651(Merk),液晶性单体 C6M。所用化合物的结构式如图 1 所示。

仪器:紫外/可见/近红外分光光度计(JASCO V-570),傅立叶转换红外光谱(PE Spectrum One),交流电场由信号产生器(Tektronix AFG 320)和高速双极放大器(HAS 4051)提供,冷冻干燥机(北京博医康,FD-1A-80),偏光显微镜(POM,Olympus BX51),电动搅拌器(郑州创佳仪器设备有限公司),扫描电子显微镜(SEM, Cambridge 250)。

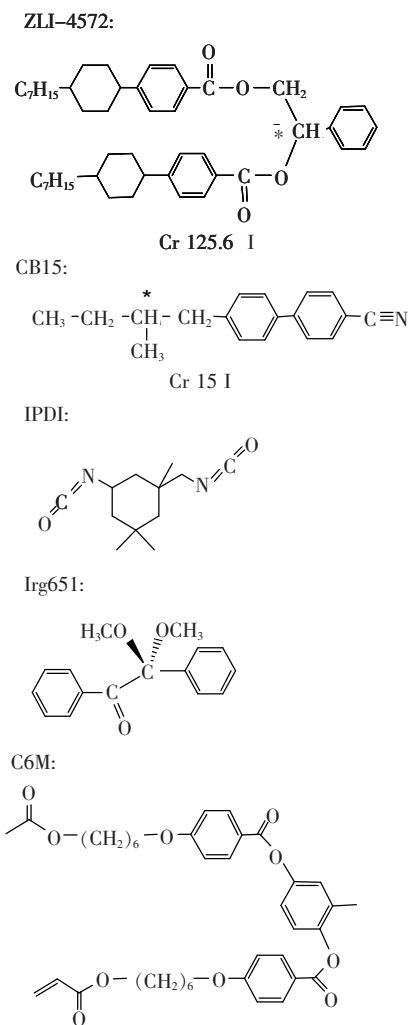


图 1 所用材料的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of materials used

表 1 5 种 N* 液晶芯材的组分、反射波长和相转变温度

Table 1 Composition, reflective wavelength and phase transition temperature of five kinds of N* liquid crystal

N* -LC	$\omega(\text{C6M/NLCNDA/ZLI4572/CB15/Irg651})/\%$	中心反射波长/ nm	$T_{\text{Cr-N}^*} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{N}^*-1} / ^\circ\text{C}$
1	4.0/91.3/4.3/0.0/0.4	674.0	< -5.0	93.0
2	4.0/90.2/4.8/0.0/0.4	615.0	< -5.0	93.8
3	4.0/88.2/5.1/2.3/0.4	552.0	< -5.0	89.8
4	4.0/87.0/5.8/2.8/0.4	492.0	< -5.0	87.5
5	4.0/79.7/6.5/9.4/0.4	426.0	< -5.0	85.6

2.3 制备 N* 液晶微胶囊

将 5 种 N* 液晶分别与 IPDI 按照质量比 1:1 的比例混合均匀, 将混合物倒入装有 8.0 倍质量的 4.0% PVA-1788 水溶液 100 mL 三口圆底烧瓶中, 使用搅拌器在 1 200 r/min 的情况下进行乳化, 乳化 10 min 后, 加入 4.0 倍质量的去离子水反应 1.0 h。然后加入 0.1 g 二月桂酸二丁基锡,

2.2 配制 5 种 N* 液晶

向列相液晶中掺入手性化合物后, 向列相液晶会转变为 N* -LC。由于所掺杂的手性化合物质量百分含量较少, N* -LC 的介电各向异性与向列相液晶的介电各向异性相同, 仍然为负, 所以在交流电场中 N* -LC 分子仍然会平行基板取向。本文使用负介电各向异性向列相液晶 SLC10V513-200 配置 5 种 N* -LC; N* -LC 1 ~ N* -LC 5, 其组分质量含量、相转变点见表 1。其中液晶性单体的质量分数为 4.0%。单体经紫外光聚合后, 可以固定住液晶分子聚合前的取向。5 种 N* 液晶的反射光谱见图 2, 其中心反射波长见表 1。由图 2 可知, N* -LC 1 ~ N* -LC 5 的反射波宽约为 60 nm, 反射波长逐渐变短且互不重叠, 叠加后可以覆盖整个可见光区。

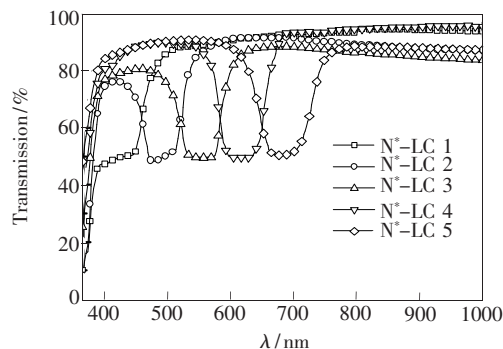


图 2 5 种 N* 液晶的反射波长

Fig. 2 Reflective wavelength of five kinds of N* liquid crystal

升温至 50.0 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应 6.0 h。反应结束后, 使用离心机在 5 000 r/min 的转速下离心分离出液晶微胶囊, 水洗离心 3 次。冷冻干燥 48.0 h 得到微胶囊粉末。

2.4 制备微胶囊凝胶

干燥的微胶囊粉末呈现强烈光散射状态, 将微胶囊制备成凝胶后可以克服微胶囊粉末产生的

光散射。因为凝胶驱除了微胶囊表面的空气,并且与微胶囊的聚脲外壳有相近的光折射率,因此不会产生强烈的光散射现象。称量相同质量的 5 种液晶微胶囊粉末,加入 5.0 倍的 10.0% 的乙醇水溶液(V/V),使用漩涡混样仪剧烈搅拌后,加入 5.0 倍质量的 OP-10 中,混合均匀后,放入真空烘箱中,真空状态下 60 °C 保持 48.0 h,去除多余的水和乙醇,使表面活性剂与微胶囊表面充分接触,并排除多余的空气。之后,加入 1.0 倍质量的 IPDI,反应中和掉 OP-10 中残留的水分,真空下 50 °C 保持 12.0 h,充分去除反应产生的 CO₂ 气体后,得到黏稠的微胶囊凝胶,避光密封保存。

2.5 微胶囊中液晶的取向与固化

使用洁净的 ITO 玻璃将微胶囊凝胶挤压成 80.0 μm 的薄层后,在 120.0 V,50.0 kHz 的电场作用下,微胶囊中负介电各向异性的液晶分子受电场的作用平行于基板排列,液晶性单体 C6M 受到周围负性液晶分子的影响,也平行于基板排列。使用 3.5 mW/cm² 的紫外光辐照微胶囊凝胶 1.0 h,使 C6M 发生自由基聚合。由于电场作用,C6M 聚合时仍然保持平行基板的取向。去除电场,C6M 形成的网络对微胶囊中的液晶分子锚定作用,使液晶分子仍然保持平面基板取向。

3 结果与讨论

3.1 成壁反应的检测

微胶囊的成壁反应的原理如图 3 所示。IPDI 在有水的情况下会与水发生反应生成异佛尔酮二胺(IPDA),并释放出 CO₂,而生成的胺会与异氰酸酯继续反应生成脲,因此反应在油水的界面中持续进行。由于反应在剧烈搅拌的情况下进行,因此在反应最初阶段,是 IPDI 生成 IPDA 而 IPDA 溶于水中的过程,随着反应的进行,溶液中的 IPDA 浓度逐渐增大,并且 IPDA 的活性很强,与

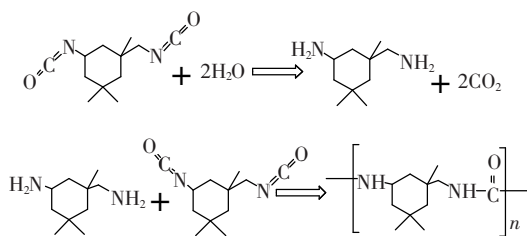


图 3 微胶囊的界面聚合反应原理

Fig. 3 Scheme of interfacial polymerization of microcapsule

不断渗透出来的 IPDI 反应生成聚脲,生成的聚脲既不溶于水相,也不溶于油相,堆积在液晶液滴的表面,形成致密的薄层,成为微胶囊的壳。

利用傅立叶红外光谱对微胶囊形成过程进行跟踪,红外谱图如图 4 所示。

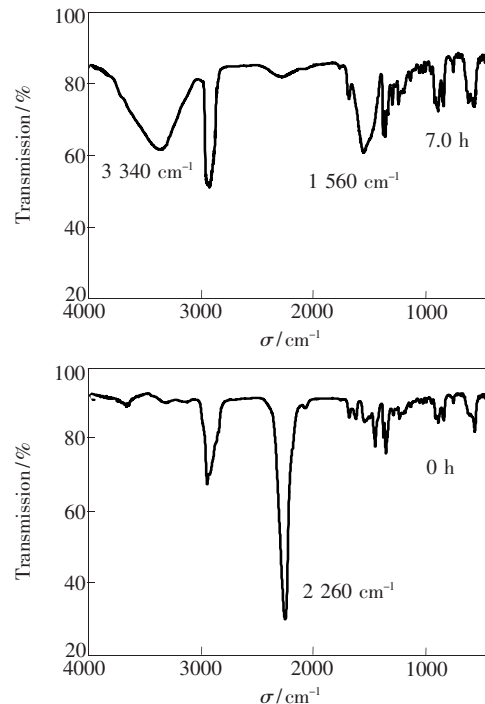


图 4 不同时间的界面反应的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of interfacial polymerization at different time

由图 4 可知,反应开始前 IPDI 的异氰酸酯基(N=C=O)在 2 260 cm⁻¹ 处有明显吸收峰,随着反应进行到 7.0 h,异氰酸酯基的吸收峰减小,而在 3 340 cm⁻¹ 处的 N—H 的特征吸收峰增大,1 560 cm⁻¹ 处的聚脲的特征吸收峰也出现了。这表明了在 PVA 水溶液中 IPDI 发生反应生成了聚脲。

3.2 影响微胶囊粒径因素的研究

影响微胶囊粒径大小与分布主要有以下因素:芯材与壁材的比例、乳化速度、乳化时间、反应搅拌速率、乳化剂种类、乳化剂的用量以及保护胶的黏度。

本文使用 PVA-1788 作为乳化剂和保护胶。与普通的乳化剂 OP-10、Tween-80 相比,PVA-1788 有较大的分子量,因此在水溶液中有较大的黏度,这利于微胶囊的分散。

本文期望得到粒径直径约为 8.0 μm 的微胶

囊,对影响微胶囊粒径的因素进行正交实验。表 2 为正交实验的影响微胶囊粒径的因素。

表 2 影响微胶囊粒径的因素

Table 2 Influencing factor of the microcapsule dimension and distribution

1	2	3	4	5
芯壁比	乳化速率	乳化时间	反应搅拌速率	PVA 浓度

通过正交实验得出:芯壁比为 1:1,乳化速度为 1 200 r/min,乳化时间为 10 min,反应搅拌的速率为 500 r/min,PVA-1788 质量分数为 4.0% 的情况下,可以制备出粒径分布较集中、直径约为 8.0 μm 的微胶囊。如图 5 偏光显微镜照片、图 6 扫描电子显微镜照片所示,微胶囊的平均粒径约为 8.0 μm 。

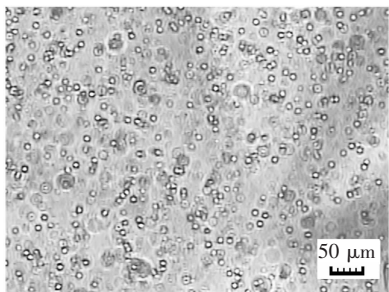


图 5 液晶微胶囊的偏光显微镜照片

Fig. 5 The POM photograph of microcapsule

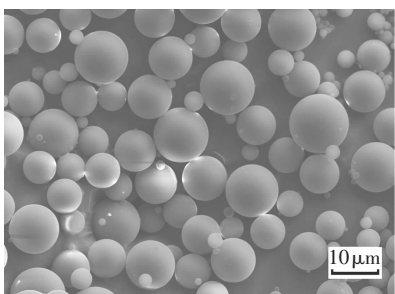


图 6 微胶囊的扫描电子显微镜照片

Fig. 6 SEM photograph of microcapsule

3.3 微胶囊中的液晶分子在交流电场中取向的研究

液晶微胶囊在没有施加外加电场时,微胶囊中液晶呈散射态,如图 7 所示,凝胶中的微胶囊在偏光显微镜中观察有明显的条纹结构。

液晶分子是一种介电各向异性的电介质,分子的正负电荷中心是不重合的,所以具有永久电

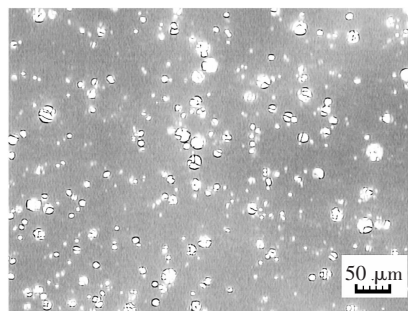


图 7 没有外加电场的液晶微胶囊的 POM 照片

Fig. 7 POM photograph of microcapsules without an external electric field

偶极子。在没有外电场时,由于分子的热运动,电偶极子的排列是杂乱无章的。当有外电场时,每个电偶极子都将受到电场力的作用,液晶分子会产生取向与偏转。正介电各向异性的液晶分子平行于电场方向排列,而负介电各向异性的液晶分子垂直于电场方向排列。

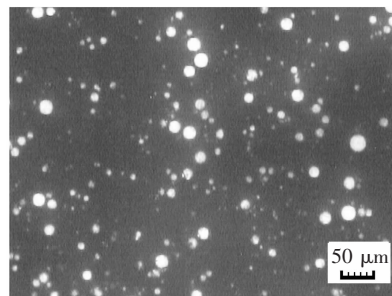


图 8 施加外加电场的液晶微胶囊的 POM 照片

Fig. 8 POM photograph of microcapsules in an external electric field

由于 N^* -LC 1~ N^* -LC 5 的介电各向异性为负,因此对微胶囊凝胶施加交流电场,微胶囊中的液晶分子会平行于基板排列,此时液晶微胶囊会选择性反射入射光。如图 8 所示,凝胶中的微胶囊有明显的反射颜色,证明了 N^* 液晶分子在电场的用下平行于基板排列,处于平面织构状态,选择性反射了一部分可见光。

3.4 液晶微胶囊制备宽波反射凝胶的研究

基于上述研究,本文把相同质量的 5 种微胶囊混合一起后制成了 5 种液晶微胶囊凝胶。

通过偏光显微镜观察可知 5 种微胶囊制成的微胶囊凝胶在施加电场前,微胶囊内的液晶呈现混乱的散射状态,如图 9 所示。

5 种微胶囊凝胶在外加电场的作用下,微胶囊

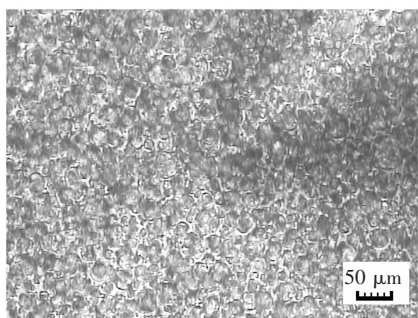


图 9 5 种微胶囊制备的微胶囊凝胶在施加电场前的 POM 照片

Fig. 9 POM photograph of microcapsule gels prepared from five kinds of microcapsule without an external electric field

中的液晶分子处于平面织构状态,反射不同波段光的微胶囊呈现出不同的颜色,如图 10 所示。

按照 2.5 所述方法,在电场中聚合单体 C6M,

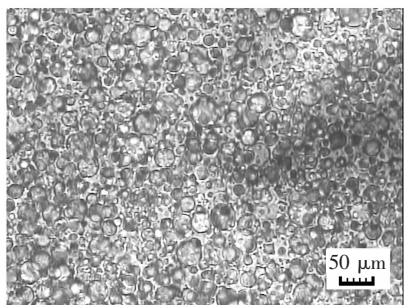


图 10 5 种微胶囊凝胶施加电场后的 POM 照片

Fig. 10 POM photograph of microcapsule gels prepared from five kinds of microcapsule in an alternate electric field

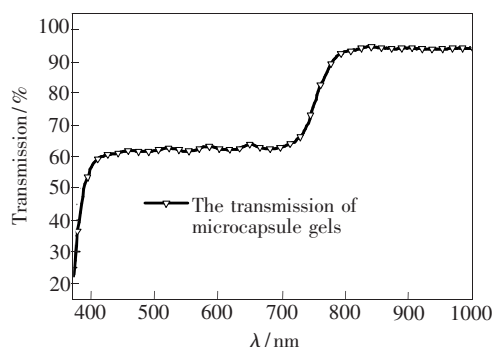


图 11 80.0 μm 厚的液晶微胶囊凝胶聚合后的透射曲线
Fig. 11 Transmission spectrum of 80.0 μm microcapsule gel cured by UV irradiation

保持微胶囊中液晶分子的平行基板排列,制备出宽波反射微胶囊凝胶,其透射曲线如图 11 所示。由图 11 可知,液晶微胶囊凝胶能够反射 400~700 nm 的光,其反射波段覆盖了可见光波段。

4 结 论

配制了 5 种负介电各向异性的 N^* 液晶,其反射波长能够覆盖可见光区。使用异佛尔酮二异氰酸酯界面聚合法制备了这 5 种 N^* 液晶的聚脲微胶囊,探讨了制备粒径在 8.0 μm 的微胶囊的影响因素与最优条件,研究了微胶囊中液晶分子在交流电场中的取向行为。将这 5 种微胶囊等质量混合在一起制成微胶囊凝胶,在交流电场的作用下紫外固化微胶囊中的单体,最终制备了可反射可见光波段的微胶囊凝胶。该方法工艺简单,适于大规模生产。

参 考 文 献:

- [1] 谢毓章. 液晶物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 573-585.
- [2] Broer D J, Lub J, Mol G N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient [J]. *Nature*, 1995, 378:467-469.
- [3] Mitov M, Boudet A, Sopena P. From selective to wideband light reflection; a simple thermal diffusion in a glassy cholesteric liquid crystal [J]. *Euro. Phys. J. B*, 1999, 8(3):327-330.
- [4] Mitov M, Binet C, Boudet A, *et al.* Glassy cholesteric broadband reflection with a pitch gradient: materials design, optical properties and microstructure [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, 358: 209-223.
- [5] Hikmet R A M, Kemperman H. Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid crystal gels [J]. *Nature*, 1998, 392(6675): 476-479.
- [6] Li L, Faris S M. Novel super broadband reflective polarizer [J]. *Proceedings of the SPIE*, 1996, 2873: 202-205.
- [7] 李发胜,王磊,齐琳,等. 紫外吸收染料诱导的具有宽波反射特性的胆甾相液晶聚合物薄膜 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(5):573-576.

